



REC'D 18 FEB 2005

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 21 DEC. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*02

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

**BR1**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010301

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>23 DEC 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 26Bis SP</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0315209</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>23 DEC. 2003</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 & 4 avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b> FB/BD			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PROCEDE DE SEQUESTRATION DE CARBONE SOUS LA FORME D'UN MINERAL DANS LEQUEL LE CARBONE EST AU DEGRE D'OXYDATION +3			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)</b>		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	92 852 RUEIL MALMAISON	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72 N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>25 DEC 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS 26Bis SP</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0315209</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 @ W / 010801
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		FB/BD	
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau	
	Code postal et ville	91218 15 12 RUEIL MALMAISON	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 47 52 62 72	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 47 52 70 03	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG <input type="text"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

L'invention concerne un procédé de séquestration du carbone émis à l'atmosphère sous forme de  $\text{CO}_2$ .

## ART ANTÉRIEUR

La réduction électrochimique du  $\text{CO}_2$  a été étudiée par de nombreux chercheurs, depuis le souhait de son utilisation comme source très large d'approvisionnement en carbone jusqu'aux tentatives de son utilisation comme source d'énergie sous forme méthane.

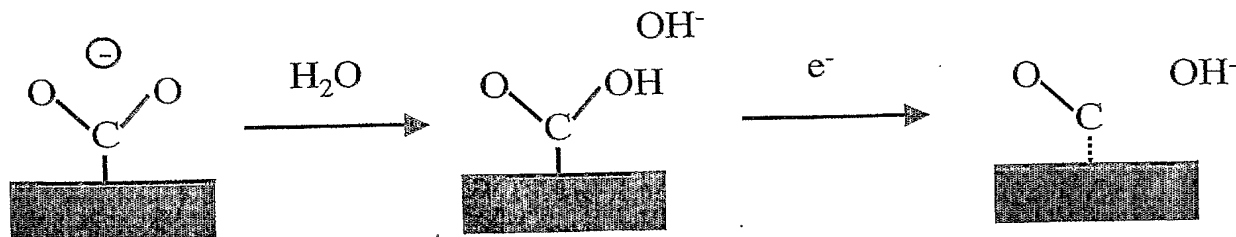
Des études sur l'électro-réduction du  $\text{CO}_2$  ont débuté au milieu des années 1960. Elles montrent que les changements d'une part du milieu, selon qu'il est aprotique ou non, et d'autre part de l'électrode, selon que l'intermédiaire radicalaire carbonyle a des interactions avec la surface, conduisent à la formation de différents constituants dont : le monoxyde de carbone, l'acide formique, le méthane et éthane, des alcools tels que méthanol, éthanol et propanol, ainsi que de l'acide oxalique voire glycolique.

Ainsi, les réactions d'électro-réduction du  $\text{CO}_2$  sur des électrodes en cuivre en milieu carbonate de potassium donnent des rendement de l'ordre de 30 % en méthane.

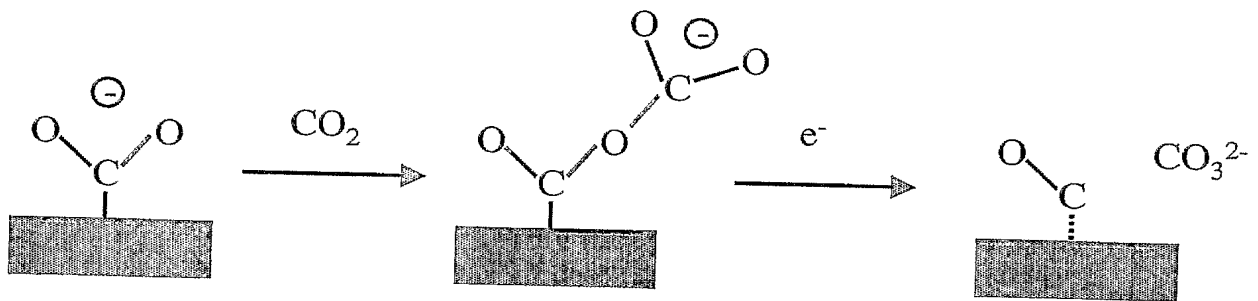
On connaît les études qui ont permis d'identifier les produits préférentiellement obtenus pour des milieux plus ou moins aqueux et pour des natures d'électrode différentes.

Premier cas : le radical  $\text{CO}_2^-$  est adsorbé sur l'électrode

Milieu aqueux (électrode Au, Ag, Cu ou Zn) : on forme du monoxyde de carbone



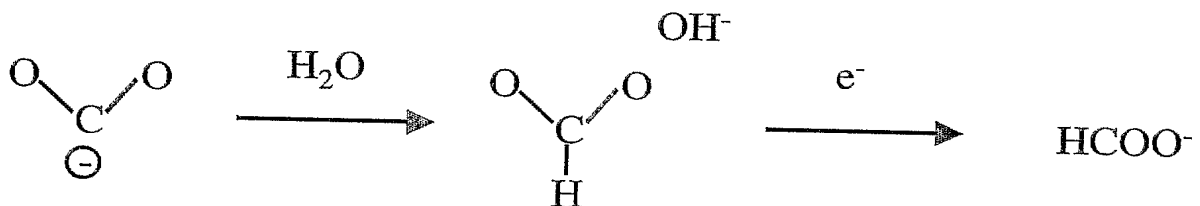
Milieux non-aqueux (électrode Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Sn ou In) : on forme du carbonate



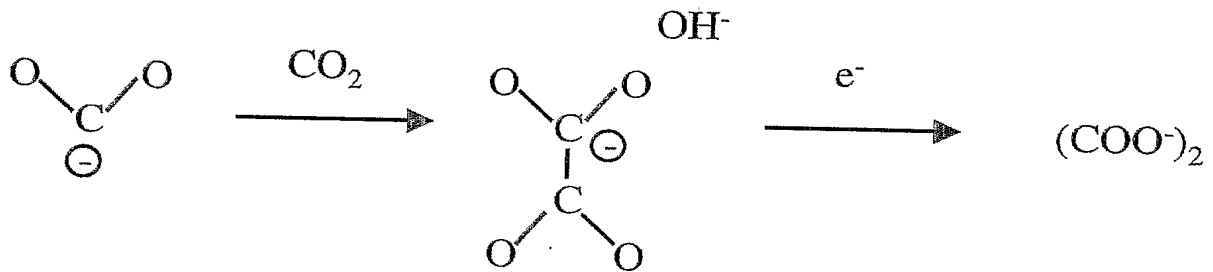
Second cas : le radical  $\text{CO}_2^-$  n'est pas adsorbé sur l'électrode

Milieu aqueux (électrode Cd, Sn, In, Pb, Tl ou Hg) : on forme de l'acide formique

5



Milieux non-aqueux (électrode Pb, Tl ou Hg) : on forme de l'acide oxalique



10

Dans ce contexte, des expériences ont également été menées sur du  $\text{CO}_2$  en phase gaz sur des perovskites, qui conduisent préférentiellement à des alcools.

On connaît également les travaux de captation du  $\text{CO}_2$  par des solvants organiques, lesquels permettent *in fine* de produire le  $\text{CO}_2$  sous forme liquide. Ce  $\text{CO}_2$  est ensuite injecté au fond des océans ou préférentiellement dans des cavités souterraines. Cependant, la durabilité de ces stockages a un caractère incertain sur des périodes très longues.

15

## DESCRIPTION DE L'INVENTION

On a maintenant découvert un nouveau procédé de séquestration du carbone émis à l'atmosphère sous forme de  $\text{CO}_2$  qui permet notamment une séquestration de carbone à coût énergétique modéré et convient tout particulièrement pour limiter l'émission à l'atmosphère de gaz à effet de serre consécutive à la combustion d'hydrocarbures fossiles.

Le procédé de séquestration selon l'invention comprend :

- a) une étape de concentration du  $\text{CO}_2$  en phase liquide ;
- b) une étape d'électro-réduction en milieu aprotique en un composé où le carbone passe au degré d'oxydation +3 sous forme d'acide oxalique ou formique ;
- c) le cas échéant, une étape de ré-extraction de l'acide oxalique ou formique en phase aqueuse ; et
- d) une étape de minéralisation par réaction avec un composé d'un élément M aboutissant à un composé stable où le rapport atomique C/M est d'environ 2/1.

Les étapes successives du procédé de l'invention sont décrites plus en détail ci-après.

L'étape de concentration en phase liquide (a) peut être réalisée selon plusieurs méthodes.

Une première méthode (i) consiste en la liquéfaction du  $\text{CO}_2$  réalisée selon les procédés classiques de captation du  $\text{CO}_2$ . Le  $\text{CO}_2$  liquide est alors obtenu sous pression, par exemple à l'état supercritique.

Une autre voie (ii) consiste à absorber le  $\text{CO}_2$  dans un liquide polaire aprotique non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées. On peut citer comme exemple l'acétonitrile.

Selon une autre voie (iii), on envisage l'absorption du  $\text{CO}_2$  dans un liquide ionique aprotique (ou « sel fondu ») non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées. Un liquide ionique particulièrement approprié est l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium, représenté par la formule  $[\text{BMIM}]^+ \text{PF}_6^-$ .

Encore une autre voie (iv) consiste à absorber le  $\text{CO}_2$  dans une phase aqueuse contenant un alcool et/ou une amine.

Une autre méthode (v) consiste en l'absorption du  $\text{CO}_2$  sous forme hydratée, dans un solvant par exemple aqueux, activée par voie enzymatique. L'enzyme activant l'hydratation est en général l'anhydrase carbonique. Dans ce cas, la solution obtenue peut ensuite être recyclée vers un procédé d'absorption en phase aqueuse en présence d'alcool et/ou d'amine telle que défini en iii) ci-dessus.

La solution aqueuse obtenue dans une méthode d'absorption telle que définie en (iv) ou (v) ci-dessus peut encore être recyclée vers un procédé de liquéfaction tel que défini en (i) ci-dessus.

Par ailleurs, les solutions aqueuses telles qu'obtenues par des procédés tels que définis en iii) ou iv) ci-dessus sont en général transférées en milieu liquide ionique insoluble dans l'eau par un procédé d'extraction liquide-liquide.

Selon la méthode mise en œuvre pour réaliser la première étape de concentration en phase liquide du procédé de l'invention, la phase liquide obtenue consistera en du  $\text{CO}_2$  liquide ou en une solution de  $\text{CO}_2$  ou d'acide carbonique dans un liquide polaire aprotique non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées ou dans un liquide ionique non-aqueux (« sel fondu ») plus ou moins miscible à l'eau.

La deuxième étape du procédé de l'invention consiste en une électro-réduction du  $\text{CO}_2$  ou de l'acide carbonique concentré en phase liquide (degré d'oxydation +4) en un composé où le carbone est au degré d'oxydation +3. Elle est conduite dans la phase liquide obtenue à l'étape précédente, en général à pH compris entre 3 et 10, de préférence compris entre 3 et 7 et avec une anode maintenue à un potentiel de +0,5 à -3,5 volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène. L'anode peut être constituée par exemple de platine, de diamant dopé au bore ou de carbone dopé à l'azote.

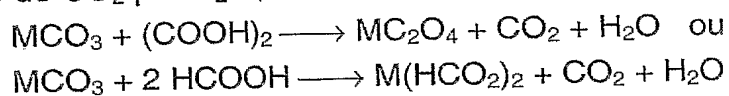
Par cette électro-réduction, on forme l'ion oxalique (sous forme d'acide oxalique ou d'oxalate) ou l'ion formique (sous forme d'acide formique ou de formiate).



La troisième étape (c) du procédé de l'invention consiste une ré-extraction de l'acide oxalique (ou de l'oxalate) ou de l'acide formique (ou du formiate) par une phase aqueuse. Elle est mise en œuvre lorsque l'électro-réduction a été effectuée en phase non-aqueuse. La formation de l'acide formique par électro-réduction se faisant en général en phase aqueuse, il n'est pas nécessaire dans ce cas de procéder à cette étape (c) de ré-extraction par une phase aqueuse.

L'étape finale (d) du procédé de l'invention (étape de minéralisation) consiste en général en l'attaque d'un minéral carbonaté, par exemple calcaire ou magnésien, par une solution aqueuse d'acide oxalique (ou d'oxalate) ou d'acide formique (ou de formiate) issue de l'étape d'électro-réduction (éventuellement après ré-extraction). Ladite solution est mise à réagir avec un composé d'un élément M donnant un minéral où le rapport atomique C/M est égal à environ 2/1.

La réaction du composé oxalique ou formique avec le minéral carbonaté redonne une mole de  $\text{CO}_2$  par  $\text{C}_2\text{O}_4$ .



Le  $\text{CO}_2$  ainsi libéré, en quantité deux fois moindre de celui qui a été mis en jeu au départ, peut être réintroduit dans le cycle du procédé de l'invention à la première étape.

L'élément M peut être tout élément métallique de degré d'oxydation +2. C'est le plus souvent le calcium ou le magnésium. Le composé d'élément M peut alors être par exemple une roche calcaire ou magnésienne. L'élément M préféré est le calcium. Le minéral formé est de préférence un oxalate de calcium tel que la Whewellite  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Le procédé de l'invention (ou seulement la dernière étape) peut être réalisé *ex situ* ou *in situ* dans la roche calcaire ou magnésienne.

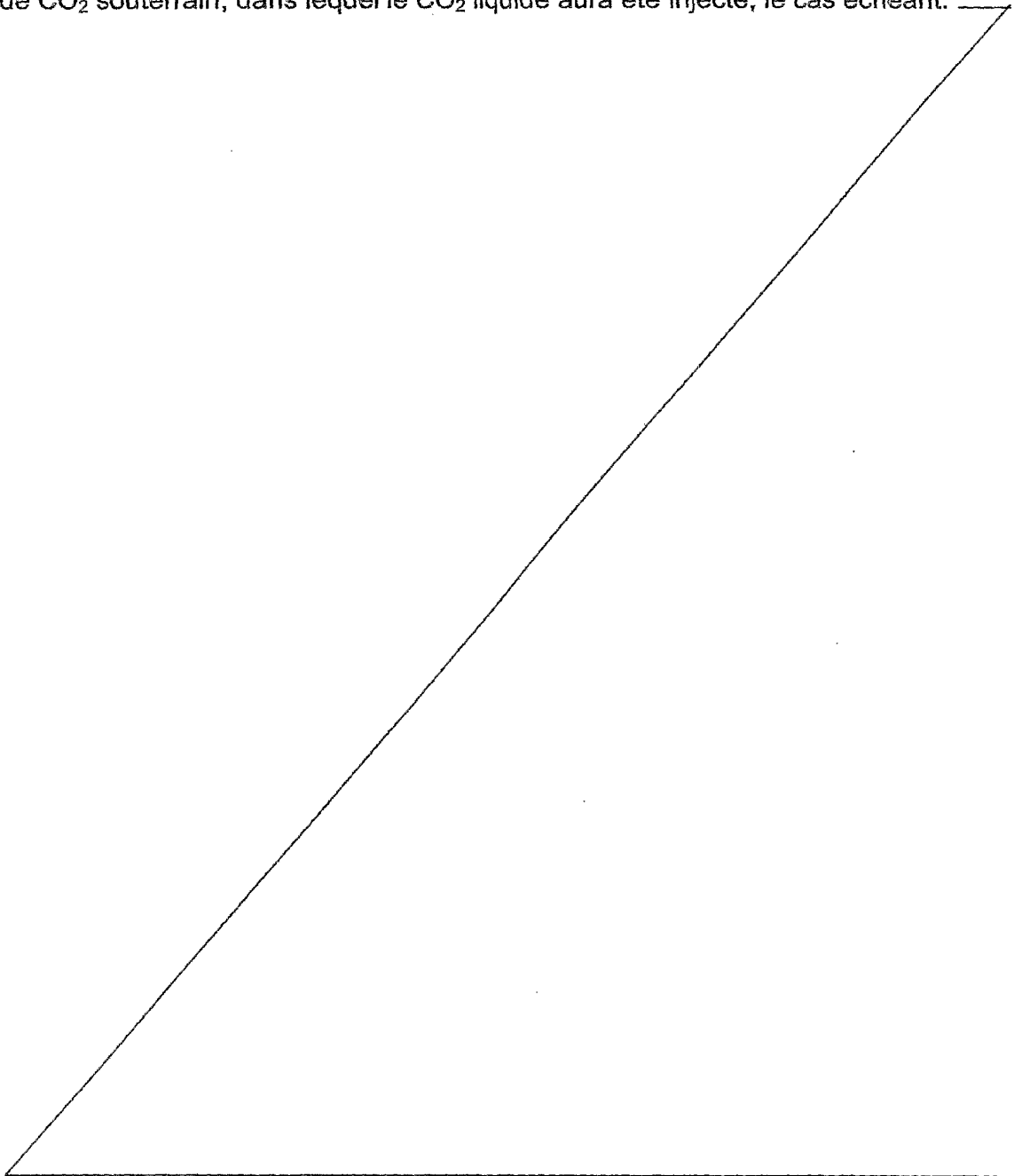
Ainsi, l'étape de minéralisation finale (d) peut avoir lieu par mise en contact de la solution d'acide oxalique ou formique avec une roche sédimentaire, par exemple calcaire ou magnésienne, de préférence par injection dans le sous-sol.

On remarquera que du point de vue bilan énergétique du procédé de l'invention, l'énergie investie pour passer du carbone +4 au carbone +3 dans la réaction d'électro-réduction de la deuxième étape n'est pas perdue ; elle est en

4a

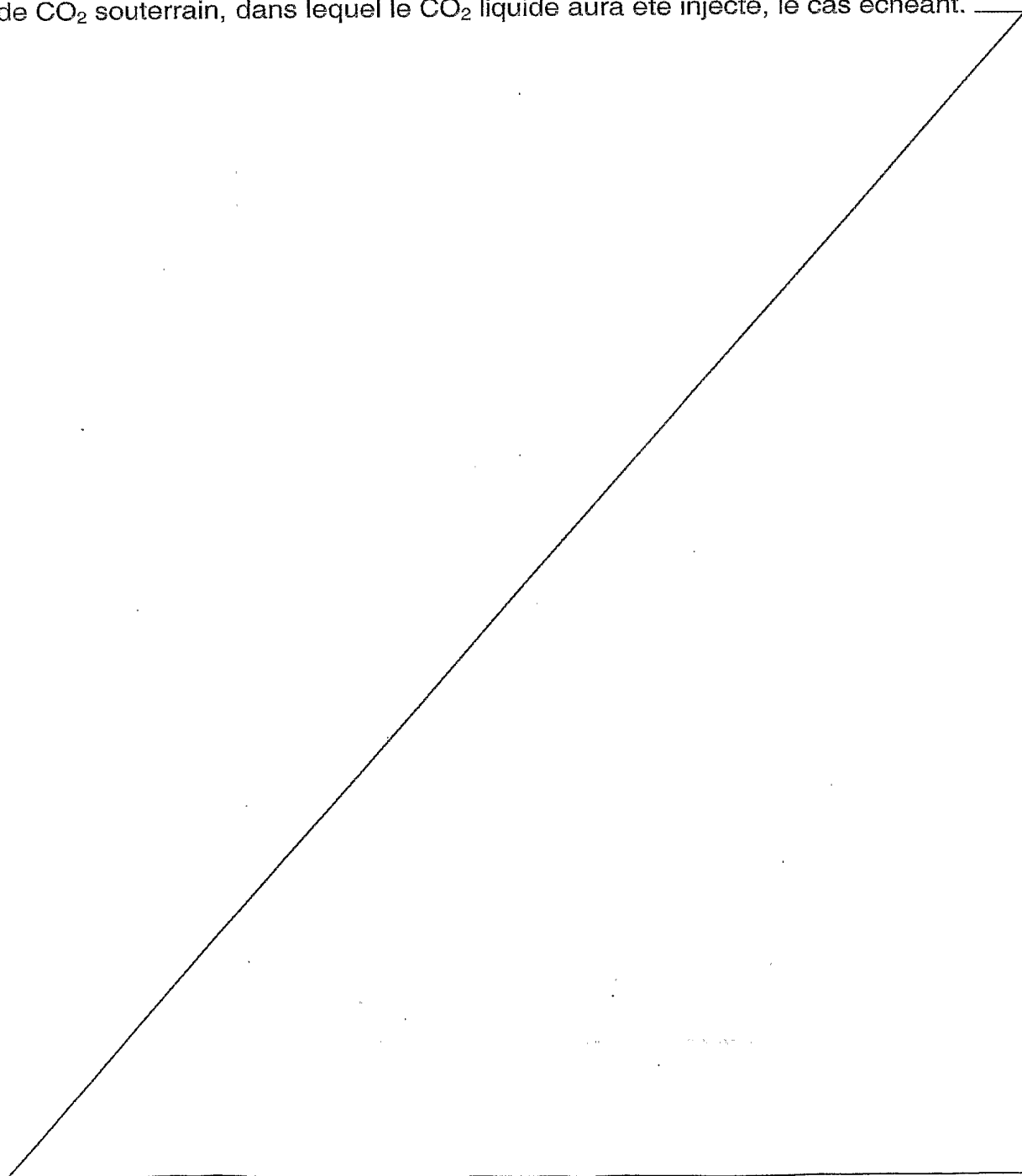
L'étape (b) d'électro-réduction est, le cas échéant, conduite dans le  $\text{CO}_2$  liquide sous pression.

L'étape (b) d'électro-réduction peut en outre être conduite dans le stockage de  $\text{CO}_2$  souterrain, dans lequel le  $\text{CO}_2$  liquide aura été injecté, le cas échéant.



L'étape (b) d'électro-réduction est, le cas échéant, conduite dans le  $\text{CO}_2$  liquide sous pression.

L'étape (b) d'électro-réduction peut en outre être conduite dans le stockage de  $\text{CO}_2$  souterrain, dans lequel le  $\text{CO}_2$  liquide aura été injecté, le cas échéant.



fait stockée dans l'oxalate ou le formiate minéral formé. L'acide oxalique ou formique pourrait très bien être ré-extrait ultérieurement pour être utilisé en combustion, par exemple *in situ*. Il peut s'agir d'une oxydation par exemple bactérienne *in situ* ou *ex situ*. Dans ces processus, le carbone repasserait à l'état d'oxydation +4.

## EXEMPLES

### Exemple 1

Le CO<sub>2</sub> liquide est obtenu par un procédé classique de liquéfaction.

Le réacteur est rempli de CO<sub>2</sub> liquide sous pression (50 bar à température ambiante) et additionné d'eau progressivement de façon à maintenir le rapport molaire CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O de l'ordre de 100 afin d'orienter la réaction vers la synthèse d'acide oxalique. On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de CO<sub>2</sub> à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

Après électro-réduction, l'acide oxalique formé est injecté dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide oxalique réagit sur le carbonate pour former un oxalate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du CO<sub>2</sub> sous forme minérale.

### Exemple 2

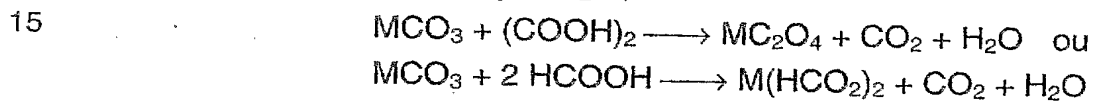
Le CO<sub>2</sub> liquide est obtenu par un procédé classique de liquéfaction.

Il est additionné de perchlorate de tétrammonium et injecté dans une cavité souterraine contenant des roches calcaires ou magnésiennes. L'électro-réduction est conduite directement dans la cavité à l'aide d'électrode en platine. La densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La troisième étape (c) du procédé de l'invention consiste une ré-extraction de l'acide oxalique (ou de l'oxalate) ou de l'acide formique (ou du formiate) par une phase aqueuse. Elle est mise en œuvre lorsque l'électro-réduction a été effectuée en phase non-aqueuse. La formation de l'acide formique par électro-réduction se faisant en général en phase aqueuse, il n'est pas nécessaire dans ce cas de procéder à cette étape (c) de ré-extraction par une phase aqueuse.

L'étape finale (d) du procédé de l'invention (étape de minéralisation) consiste en général en l'attaque d'un minéral carbonaté, par exemple calcaire ou magnésien, par une solution aqueuse d'acide oxalique (ou d'oxalate) ou d'acide formique (ou de formiate) issue de l'étape d'électro-réduction (éventuellement après ré-extraction). Ladite solution est mise à réagir avec un composé d'un élément M donnant un minéral où le rapport atomique C/M est égal à environ 2/1.

La réaction du composé oxalique ou formique avec le minéral carbonaté redonne une mole de  $\text{CO}_2$  par  $\text{C}_2\text{O}_4$ .



Le  $\text{CO}_2$  ainsi libéré, en quantité deux fois moindre de celui qui a été mis en jeu au départ, peut être réintroduit dans le cycle du procédé de l'invention à la première étape.

L'élément M peut être tout élément métallique de degré d'oxydation +2. C'est le plus souvent le calcium ou le magnésium. Le composé d'élément M peut alors être par exemple une roche calcaire ou magnésienne. L'élément M préféré est le calcium. Le minéral formé est de préférence un oxalate de calcium tel que la Whewellite  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Le procédé de l'invention (ou seulement la dernière étape) peut être réalisé *ex situ* ou *in situ* dans la roche calcaire ou magnésienne.

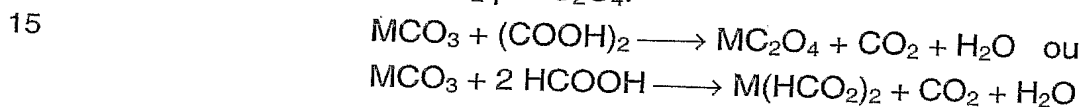
Ainsi, l'étape de minéralisation finale (d) peut avoir lieu par mise en contact de la solution d'acide oxalique ou formique avec une roche sédimentaire, par exemple calcaire ou magnésienne, de préférence par injection dans le sous-sol.

On remarquera que du point de vue bilan énergétique du procédé de l'invention, l'énergie investie pour passer du carbone +4 au carbone +3 dans la réaction d'électro-réduction de la deuxième étape n'est pas perdue ; elle est en

La troisième étape (c) du procédé de l'invention consiste une ré-extraction de l'acide oxalique (ou de l'oxalate) ou de l'acide formique (ou du formiate) par une phase aqueuse. Elle est mise en œuvre lorsque l'électro-réduction a été effectuée en phase non-aqueuse. La formation de l'acide formique par électro-réduction se faisant en général en phase aqueuse, il n'est pas nécessaire dans ce cas de procéder à cette étape (c) de ré-extraction par une phase aqueuse.

L'étape finale (d) du procédé de l'invention (étape de minéralisation) consiste en général en l'attaque d'un minéral carbonaté, par exemple calcaire ou magnésien, par une solution aqueuse d'acide oxalique (ou d'oxalate) ou d'acide formique (ou de formiate) issue de l'étape d'électro-réduction (éventuellement après ré-extraction). Ladite solution est mise à réagir avec un composé d'un élément M donnant un minéral où le rapport atomique C/M est égal à environ 2/1.

La réaction du composé oxalique ou formique avec le minéral carbonaté redonne une mole de  $\text{CO}_2$  par  $\text{C}_2\text{O}_4$ .



Le  $\text{CO}_2$  ainsi libéré, en quantité deux fois moindre de celui qui a été mis en jeu au départ, peut être réintroduit dans le cycle du procédé de l'invention à la première étape.

L'élément M peut être tout élément métallique de degré d'oxydation +2. C'est le plus souvent le calcium ou le magnésium. Le composé d'élément M peut alors être par exemple une roche calcaire ou magnésienne. L'élément M préféré est le calcium. Le minéral formé est de préférence un oxalate de calcium tel que la Whewellite  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Le procédé de l'invention (ou seulement la dernière étape) peut être réalisé *ex situ* ou *in situ* dans la roche calcaire ou magnésienne.

Ainsi, l'étape de minéralisation finale (d) peut avoir lieu par mise en contact de la solution d'acide oxalique ou formique avec une roche sédimentaire, par exemple calcaire ou magnésienne, de préférence par injection dans le sous-sol.

On remarquera que du point de vue bilan énergétique du procédé de l'invention, l'énergie investie pour passer du carbone +4 au carbone +3 dans la réaction d'électro-réduction de la deuxième étape n'est pas perdue ; elle est en

L'acide oxalique ainsi synthétisé réagit sur les roches calcaires ou magnésiennes libérant du  $\text{CO}_2$ , qui est également réduit, et un cation divalent qui précipite avec l'oxalate. Les réactions conduisent *in fine* à la séquestration de  $\text{CO}_2$  par voie minérale. Le  $\text{CO}_2$  libéré est recyclé vers l'étape de liquéfaction.

### 5 Exemple 3

Du  $\text{CO}_2$  est absorbé par de l'eau en présence d'anhydrase carbonique, selon la description du brevet US-A-6 524 843.

On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

10 L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de  $\text{CO}_2$  à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

15 Après électro-réduction, l'acide formique formé est injecté dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide formique réagit sur le carbonate pour former un formiate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du  $\text{CO}_2$  sous forme minérale.

### Exemple 4

Du  $\text{CO}_2$  est absorbé dans un liquide ionique, l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium représenté par la formule [BMIM]<sup>+</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

20 On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de  $\text{CO}_2$  à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

25 Le liquide ionique saturé en  $\text{CO}_2$  est mis en contact en continu avec une solution aqueuse, qui en extrait l'oxalate.

30 La solution aqueuse d'acide oxalique formée est injectée dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide oxalique réagit sur le carbonate pour former un oxalate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du  $\text{CO}_2$  sous forme minérale.

fait stockée dans l'oxalate ou le formiate minéral formé. L'acide oxalique ou formique pourrait très bien être ré-extrait ultérieurement pour être utilisé en combustion, par exemple *in situ*. Il peut s'agir d'une oxydation par exemple bactérienne *in situ* ou *ex situ*. Dans ces processus, le carbone repasserait à l'état d'oxydation +4.

## EXEMPLES

### Exemple 1

Le CO<sub>2</sub> liquide est obtenu par un procédé classique de liquéfaction.

Le réacteur est rempli de CO<sub>2</sub> liquide sous pression (50 bar à température ambiante) et additionné d'eau progressivement de façon à maintenir le rapport molaire CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O de l'ordre de 100 afin d'orienter la réaction vers la synthèse d'acide oxalique. On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de CO<sub>2</sub> à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

Après électro-réduction, l'acide oxalique formé est injecté dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide oxalique réagit sur le carbonate pour former un oxalate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du CO<sub>2</sub> sous forme minérale.

### Exemple 2

Le CO<sub>2</sub> liquide est obtenu par un procédé classique de liquéfaction.

Il est additionné de perchlorate de tétrammonium et injecté dans une cavité souterraine contenant des roches calcaires ou magnésiennes. L'électro-réduction est conduite directement dans la cavité à l'aide d'électrode en platine. La densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.



fait stockée dans l'oxalate ou le formiate minéral formé. L'acide oxalique ou formique pourrait très bien être ré-extrait ultérieurement pour être utilisé en combustion, par exemple *in situ*. Il peut s'agir d'une oxydation par exemple bactérienne *in situ* ou *ex situ*. Dans ces processus, le carbone repasserait à l'état d'oxydation +4.

## EXEMPLES

### Exemple 1

Le CO<sub>2</sub> liquide est obtenu par un procédé classique de liquéfaction.

Le réacteur est rempli de CO<sub>2</sub> liquide sous pression (50 bar à température ambiante) et additionné d'eau progressivement de façon à maintenir le rapport molaire CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O de l'ordre de 100 afin d'orienter la réaction vers la synthèse d'acide oxalique. On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de CO<sub>2</sub> à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

Après électro-réduction, l'acide oxalique formé est injecté dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide oxalique réagit sur le carbonate pour former un oxalate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du CO<sub>2</sub> sous forme minérale.

### Exemple 2

Le CO<sub>2</sub> liquide est obtenu par un procédé classique de liquéfaction.

Il est additionné de perchlorate de tétrammonium et injecté dans une cavité souterraine contenant des roches calcaires ou magnésiennes. L'électro-réduction est conduite directement dans la cavité à l'aide d'électrode en platine. La densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

L'acide oxalique ainsi synthétisé réagit sur les roches calcaires ou magnésiennes libérant du  $\text{CO}_2$ , qui est également réduit, et un cation divalent qui précipite avec l'oxalate. Les réactions conduisent *in fine* à la séquestration de  $\text{CO}_2$  par voie minérale. Le  $\text{CO}_2$  libéré est recyclé vers l'étape de liquéfaction.

### 5 Exemple 3

Du  $\text{CO}_2$  est absorbé par de l'eau en présence d'anhydrase carbonique, selon la description du brevet US-A-6 524 843.

On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

10 L'électrode est en platine et la densité de courant est de  $5 \text{ mA/cm}^2$ . Le potentiel de l'électrode est de  $-3 \text{ V}$  par rapport au potentiel du couple  $\text{Fe/Fe}^+$ . La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de  $\text{CO}_2$  à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

15 Après électro-réduction, l'acide formique formé est injecté dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide formique réagit sur le carbonate pour former un formiate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du  $\text{CO}_2$  sous forme minérale.

### Exemple 4

Du  $\text{CO}_2$  est absorbé dans un liquide ionique, l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium représenté par la formule  $[\text{BMIM}]^+ \text{PF}_6^-$ .

20 On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de  $5 \text{ mA/cm}^2$ . Le potentiel de l'électrode est de  $-3 \text{ V}$  par rapport au potentiel du couple  $\text{Fe/Fe}^+$ . La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de  $\text{CO}_2$  à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

25 Le liquide ionique saturé en  $\text{CO}_2$  est mis en contact en continu avec une solution aqueuse, qui en extrait l'oxalate.

30 La solution aqueuse d'acide oxalique formée est injectée dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide oxalique réagit sur le carbonate pour former un oxalate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du  $\text{CO}_2$  sous forme minérale.

L'acide oxalique ainsi synthétisé réagit sur les roches calcaires ou magnésiennes libérant du  $\text{CO}_2$ , qui est également réduit, et un cation divalent qui précipite avec l'oxalate. Les réactions conduisent *in fine* à la séquestration de  $\text{CO}_2$  par voie minérale. Le  $\text{CO}_2$  libéré est recyclé vers l'étape de liquéfaction.

### 5 Exemple 3

Du  $\text{CO}_2$  est absorbé par de l'eau, en présence d'anhydrase carbonique, selon la description du brevet US-A-6 524 843.

On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

10 L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de  $\text{CO}_2$  à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

15 Après électro-réduction, l'acide formique formé est injecté dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide formique réagit sur le carbonate pour former un formiate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du  $\text{CO}_2$  sous forme minérale.

### Exemple 4

Du  $\text{CO}_2$  est absorbé dans un liquide ionique, l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium représenté par la formule [BMIM]<sup>+</sup> PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

20 On ajoute du perchlorate de tétraammonium à hauteur de 0,1 mol/l.

L'électrode est en platine et la densité de courant est de 5 mA/cm<sup>2</sup>. Le potentiel de l'électrode est de -3 V par rapport au potentiel du couple Fe/Fe<sup>+</sup>. La solution est agitée de façon à limiter les effets de concentration aux électrodes.

La quantité de  $\text{CO}_2$  à électro-réduire fixe la quantité d'électricité nécessaire.

25 Le liquide ionique saturé en  $\text{CO}_2$  est mis en contact en continu avec une solution aqueuse, qui en extrait l'oxalate.

30 La solution aqueuse d'acide oxalique formée est injectée dans un récipient contenant du carbonate de calcium. L'acide oxalique réagit sur le carbonate pour former un oxalate de calcium. L'élévation de masse du résidu sec et nettoyé, met en évidence la séquestration du  $\text{CO}_2$  sous forme minérale.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de séquestration de dioxyde de carbone émis à l'atmosphère, caractérisé en ce qu'il comprend :
  - a) une étape de concentration du CO<sub>2</sub> en phase liquide ;
  - 5 b) une étape d'électro-réduction en milieu aprotique en un composé où le carbone passe au degré d'oxydation +3 sous forme d'acide oxalique ou formique ;
  - c) le cas échéant, une étape de ré-extraction de l'acide oxalique ou formique en phase aqueuse ; et
  - 10 d) une étape de minéralisation par réaction dudit composé avec un composé d'un élément M donnant un minéral où le rapport atomique C/M est d'environ 2/1.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste en la liquéfaction du CO<sub>2</sub>, le CO<sub>2</sub> liquide étant alors obtenu sous pression, par exemple à l'état supercritique.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le CO<sub>2</sub> dans un liquide polaire aprotique, non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées.
- 20 4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le CO<sub>2</sub> dans un liquide ionique aprotique, non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que ledit liquide ionique consiste en l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium.
6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le CO<sub>2</sub> dans une phase aqueuse contenant un alcool et/ou une amine.

7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste en une absorption du  $\text{CO}_2$  sous forme hydratée, ladite concentration étant activée par voie enzymatique.
- 5 8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'enzyme activant l'hydratation est l'anhydrase carbonique.
9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la solution obtenue est ensuite recyclée vers un procédé d'absorption en phase aqueuse en présence d'alcool et/ou d'amine selon la revendication 6.
- 10 10. Procédé selon la revendication 6 ou 9 caractérisé en ce que la solution aqueuse obtenue est recyclée vers un procédé de liquéfaction selon la revendication 2.
11. Procédé selon la revendication 6 ou 7 caractérisé en ce que la solution aqueuse obtenue est transférée en milieu liquide ionique insoluble dans l'eau par un procédé d'extraction liquide-liquide.
- 15 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel l'étape d'électro-réduction (b) est conduite à pH compris entre 3 et 10 et avec une anode maintenue à un potentiel de +0,5 à -3,5 volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène.
13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel le pH est compris entre 3 et 7.
- 20 14. Procédé selon l'une des revendications 12 à 13 dans lequel l'anode utilisée dans l'étape d'électro-réduction est constituée de platine, de diamant dopé au bore ou de carbone dopé à l'azote.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel l'étape (b) d'électro-réduction est conduite dans le  $\text{CO}_2$  liquide sous pression.
- 25 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 dans lequel le composé issu de l'étape (b) d'électro-réduction est l'acide oxalique ou un oxalate.
17. Procédé selon la revendication 16 dans lequel l'acide oxalique ou l'oxalate, obtenu en milieu non-aqueux est ré-extrait par une phase aqueuse.

**REVENDICATIONS**

1. Procédé de séquestration de dioxyde de carbone émis à l'atmosphère, caractérisé en ce qu'il comprend :
  - a) une étape de concentration du  $\text{CO}_2$  en phase liquide ;
  - 5      b) une étape d'électro-réduction en milieu aprotique en un composé où le carbone passe au degré d'oxydation +3 sous forme d'acide oxalique ou formique ;
  - c) le cas échéant, une étape de ré-extraction de l'acide oxalique ou formique en phase aqueuse ; et
  - 10      d) une étape de minéralisation par réaction dudit composé avec un composé d'un élément M donnant un minéral où le rapport atomique C/M est d'environ 2/1.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste en la liquéfaction du  $\text{CO}_2$ , le  $\text{CO}_2$  liquide étant alors obtenu sous pression, par exemple à l'état supercritique.
- 15      3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le  $\text{CO}_2$  dans un liquide polaire aprotique, non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées.
- 20      4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le  $\text{CO}_2$  dans un liquide ionique aprotique, non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées.
- 25      5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que ledit liquide ionique consiste en l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium.
6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le  $\text{CO}_2$  dans une phase aqueuse contenant un alcool et/ou une amine.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de séquestration de dioxyde de carbone émis à l'atmosphère, caractérisé en ce qu'il comprend :
  - a) une étape de concentration du  $\text{CO}_2$  en phase liquide ;
  - 5      b) une étape d'électro-réduction en milieu aprotique en un composé où le carbone passe au degré d'oxydation +3 sous forme d'acide oxalique ou formique ;
  - c) le cas échéant, une étape de ré-extraction de l'acide oxalique ou formique en phase aqueuse ; et
  - 10      d) une étape de minéralisation par réaction dudit composé avec un composé d'un élément M donnant un minéral où le rapport atomique C/M est d'environ 2/1.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste en la liquéfaction du  $\text{CO}_2$ , le  $\text{CO}_2$  liquide étant alors obtenu sous pression, par exemple à l'état supercritique.
- 15      3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le  $\text{CO}_2$  dans un liquide polaire aprotique, non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées.
- 20      4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le  $\text{CO}_2$  dans un liquide ionique aprotique, non-miscible à l'eau ou miscible à l'eau en proportions variées.
- 25      5. Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que ledit liquide ionique consiste en l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthylimidazolium.
6. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste à absorber le  $\text{CO}_2$  dans une phase aqueuse contenant un alcool et/ou une amine.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 dans lequel l'étape (b) d'électro-réduction est conduite dans le stockage de  $\text{CO}_2$  souterrain.
19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 dans lequel l'étape de minéralisation finale consiste en l'attaque d'un minéral carbonaté par la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction.
20. Procédé selon la revendication 19 dans lequel ledit minéral carbonaté consiste en un minéral carbonaté calcaire ou magnésien.
21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 dans lequel l'élément M est le calcium et le minéral formé est la Whewellite  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 dans lequel l'étape de minéralisation a lieu par mise en contact de la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction avec une roche sédimentaire calcaire ou magnésienne.
23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22 dans lequel l'étape de minéralisation finale a lieu par injection dans le sous-sol.



18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 dans lequel, à l'issue de l'étape (a), le  $\text{CO}_2$  liquide est injecté dans un stockage de  $\text{CO}_2$  souterrain.
19. Procédé selon l'une des revendications 18 dans lequel l'étape (b) d'électro-réduction est conduite dans le stockage de  $\text{CO}_2$  souterrain.
- 5 20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 dans lequel l'étape de minéralisation finale consiste en l'attaque d'un minéral carbonaté par la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction.
- 10 21. Procédé selon la revendication 20 dans lequel ledit minéral carbonaté consiste en un minéral carbonaté calcaire ou magnésien.
22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 dans lequel l'élément M est le calcium et le minéral formé est la Whewellite  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- 15 23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22 dans lequel l'étape de minéralisation a lieu par mise en contact de la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction avec une roche sédimentaire calcaire ou magnésienne.
24. Procédé selon l'une des revendications 1 à 23 dans lequel l'étape de minéralisation finale a lieu par injection dans le sous-sol.

7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste en une absorption du  $\text{CO}_2$  sous forme hydratée, ladite concentration étant activée par voie enzymatique.
- 5 8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'enzyme activant l'hydratation est l'anhydrase carbonique.
9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la solution obtenue est ensuite recyclée vers un procédé d'absorption en phase aqueuse en présence d'alcool et/ou d'amine selon la revendication 6.
- 10 10. Procédé selon la revendication 6 ou 9 caractérisé en ce que la solution aqueuse obtenue est recyclée vers un procédé de liquéfaction selon la revendication 2.
11. Procédé selon la revendication 6 ou 7 caractérisé en ce que la solution aqueuse obtenue est transférée en milieu liquide ionique insoluble dans l'eau par un procédé d'extraction liquide-liquide.
- 15 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel l'étape d'électro-réduction (b) est conduite à pH compris entre 3 et 10 et avec une anode maintenue à un potentiel de +0,5 à -3,5 volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène.
13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel le pH est compris entre 3 et 7.
- 20 14. Procédé selon l'une des revendications 12 à 13 dans lequel l'anode utilisée dans l'étape d'électro-réduction est constituée de platine, de diamant dopé au bore ou de carbone dopé à l'azote.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel l'étape (b) d'électro-réduction est conduite dans le  $\text{CO}_2$  liquide sous pression.
- 25 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 dans lequel le composé issu de l'étape (b) d'électro-réduction est l'acide oxalique ou un oxalate.
17. Procédé selon la revendication 16 dans lequel l'acide oxalique ou l'oxalate, obtenu en milieu non-aqueux est ré-extraît par une phase aqueuse.

7. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape (a) de concentration en phase liquide consiste en une absorption du  $\text{CO}_2$  sous forme hydratée, ladite concentration étant activée par voie enzymatique.
8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'enzyme activant  
5 l'hydratation est l'anhydrase carbonique.
9. Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que la solution obtenue est ensuite recyclée vers un procédé d'absorption en phase aqueuse en présence d'alcool et/ou d'amine selon la revendication 6.
10. Procédé selon la revendication 6 ou 9 caractérisé en ce que la solution  
10 aqueuse obtenue est recyclée vers un procédé de liquéfaction selon la revendication 2.
11. Procédé selon la revendication 6 ou 7 caractérisé en ce que la solution aqueuse obtenue est transférée en milieu liquide ionique insoluble dans l'eau par un procédé d'extraction liquide-liquide.
- 15 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel l'étape d'électro-réduction (b) est conduite à pH compris entre 3 et 10 et avec une anode maintenue à un potentiel de +0,5 à -3,5 volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène.
13. Procédé selon la revendication 12 dans lequel le pH est compris entre 3 et 7.
- 20 14. Procédé selon l'une des revendications 12 à 13 dans lequel l'anode utilisée dans l'étape d'électro-réduction est constituée de platine, de diamant dopé au bore ou de carbone dopé à l'azote.
15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14 dans lequel l'étape (b) d'électro-réduction est conduite dans le  $\text{CO}_2$  liquide sous pression.
- 25 16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15 dans lequel le composé issu de l'étape (b) d'électro-réduction est l'acide oxalique ou un oxalate.
17. Procédé selon la revendication 16 dans lequel l'acide oxalique ou l'oxalate, obtenu en milieu non-aqueux est ré-extrait par une phase aqueuse.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 dans lequel l'étape (b) d'électro-réduction est conduite dans le stockage de  $\text{CO}_2$  souterrain.
19. Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 dans lequel l'étape de minéralisation finale consiste en l'attaque d'un minéral carbonaté par la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction.
20. Procédé selon la revendication 19 dans lequel ledit minéral carbonaté consiste en un minéral carbonaté calcaire ou magnésien.
21. Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 dans lequel l'élément M est le calcium et le minéral formé est la Whewellite  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 dans lequel l'étape de minéralisation a lieu par mise en contact de la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction avec une roche sédimentaire calcaire ou magnésienne.
23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22 dans lequel l'étape de minéralisation finale a lieu par injection dans le sous-sol.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 dans lequel, à l'issue de l'étape (a), le CO<sub>2</sub> liquide est injecté dans un stockage de CO<sub>2</sub> souterrain.

19. Procédé selon l'une des revendications 18 dans lequel l'étape (b) d'électro-réduction est conduite dans le stockage de CO<sub>2</sub> souterrain.

5 20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 dans lequel l'étape de minéralisation finale consiste en l'attaque d'un minéral carbonaté par la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction.

10 21. Procédé selon la revendication 20 dans lequel ledit minéral carbonaté consiste en un minéral carbonaté calcaire ou magnésien.

22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 dans lequel l'élément M est le calcium et le minéral formé est la Whewellite CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.

15 23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22 dans lequel l'étape de minéralisation a lieu par mise en contact de la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction avec une roche sédimentaire calcaire ou magnésienne.

24. Procédé selon l'une des revendications 1 à 23 dans lequel l'étape de minéralisation finale a lieu par injection dans le sous-sol.

18. Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 dans lequel, à l'issue de l'étape (a), le  $\text{CO}_2$  liquide est injecté dans un stockage de  $\text{CO}_2$  souterrain.
19. Procédé selon l'une des revendications 18 dans lequel l'étape (b) d'électro-réduction est conduite dans le stockage de  $\text{CO}_2$  souterrain.
- 5 20. Procédé selon l'une des revendications 1 à 19 dans lequel l'étape de minéralisation finale consiste en l'attaque d'un minéral carbonaté par la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction.
- 10 21. Procédé selon la revendication 20 dans lequel ledit minéral carbonaté consiste en un minéral carbonaté calcaire ou magnésien.
22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 dans lequel l'élément M est le calcium et le minéral formé est la Whewellite  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
- 15 23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22 dans lequel l'étape de minéralisation a lieu par mise en contact de la solution aqueuse d'acide oxalique ou d'acide formique issue de l'étape d'électro-réduction avec une roche sédimentaire calcaire ou magnésienne.
24. Procédé selon l'une des revendications 1 à 23 dans lequel l'étape de minéralisation finale a lieu par injection dans le sous-sol.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1../1..**INV**(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		FB/BD
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0315209
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>		
PROCÉDE DE SEQUESTRATION DE CARBONE SOUS LA FORME D'UN MINÉRAL DANS LEQUEL LE CARBONE EST AU DEGRÉ D'OXYDATION +3		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>		
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE		
<b>DÉSIGNED(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	<b>Nom</b>	TOULHOAT
	<b>Prénoms</b>	Hervé
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	6 sente des Naquettes
	<b>Code postal et ville</b>	1915210 HERBLAY
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
<b>2</b>	<b>Nom</b>	ROPITAL
	<b>Prénoms</b>	François
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	125 rue Pierre Brossolette
	<b>Code postal et ville</b>	1912510 RUEIL MALMAISON
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
<b>3</b>	<b>Nom</b>	DUVAL
	<b>Prénoms</b>	Sébastien
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	7 bis rue du Rochard
	<b>Code postal et ville</b>	1513610 EVRON
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b>		
le 22 décembre 2003 Alfred ELMALÉH Directeur - Propriété Industrielle		

FR 04 3209

